

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180923

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/08

C01B 31/04

H01G 9/058

(21)Application number : 11-373795

(71)Applicant : PETOCA LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : ENDO MORINOBU  
NISHIMURA KASUKE  
HOSOTSUBO TOMIMORI

(54) ACTIVATED CARBON, ITS PRODUCING METHOD, ELECTRODE MADE OF THE SAME, AND ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR USING THE ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an activated carbon serving as an electrode which significantly improves the capacitance per unit volume beside being of high-density.

SOLUTION: An activated carbon is produced so that the BET specific surface area is 10 m<sup>2</sup>/g or larger, and after it is reheated at above 2,800° C, the interplanar spacing of the graphite crystal is 0.34 nm or smaller if measured with the X-ray diffraction method, the crystal lattice in the c-axis direction (Lc) is 10 nm or larger in thickness, that in the a-axis direction (La) 10 nm or larger in size.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

4/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180923

(P 2 0 0 1 - 1 8 0 9 2 3 A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テラート* (参考)
C 0 1 B 31/08		C 0 1 B 31/08	A 4G046
	31/04	1 0 1	31/04 1 0 1 Z
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 B
			3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-373795

(22) 出願日 平成11年12月28日(1999. 12. 28)

(71) 出願人 000137030

株式会社ベトカ

東京都港区西新橋2丁目16番1号

(72) 発明者 遠 藤 守 信

長野県須坂市北原町615

(72) 発明者 西 村 嘉 介

東京都千代田区紀尾井町三番六号 株式会社ベトカ内

(72) 発明者 細 坪 富 守

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石油株式会社鹿島製油所内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭、その製造方法、それを用いた電極及びそれを用いた電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【解決手段】 B E T比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとともに、 $2800^\circ\text{C}$ 以上の温度で再熱処理を行ったとき、X線回折法で測定した黒鉛結晶の格子面間隔(d002)が $0.34\text{ nm}$ 以下であり、c軸方向の結晶子厚さ(Lc)が $10\text{ nm}$ 以上であり、かつa軸方向の結晶子の大きさ(La)が $10\text{ nm}$ 以上であることを特徴とする活性炭、その製造方法およびその用途。

【効果】 上記特性を有する活性炭によれば、高嵩密度で単位体積当たりのキャパシタ容量を著しく向上させ得る電極を提供することが可能である。

P02-0146-0000-114

02.9.10

SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとともに、

2800℃以上の温度で再熱処理を行ったとき、X線回折法で測定した黒鉛結晶の格子面間隔(d002)が0.34nm以下であり、c軸方向の結晶子厚さ(Lc)が10nm以上であり、かつa軸方向の結晶子の大きさ(La)が10nm以上であることを特徴とする活性炭。

【請求項2】BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ前記再熱処理を行ったとき、黒鉛層の配向度Pが88%以上であることを特徴とする請求項1記載の活性炭。

【請求項3】易黒鉛化炭素素材を賦活して得られることを特徴とする請求項1または2に記載の活性炭。

【請求項4】メソフェーズピッチ系炭素繊維を賦活して得られることを特徴とする請求項3に記載の活性炭。

【請求項5】易黒鉛化炭素前駆体を膨張率が200%以上になるように1000℃以下の温度で炭化した後に粉碎し、

得られた炭化物粉体を、アルカリ金属化合物の存在下、1000℃以下の温度で賦活することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項6】数平均分子量が700以上1200以下のメソフェーズピッチを、粘度300ポイズ以下で紡糸し、

得られたピッチ繊維を不融化し、次いで1000℃以下の温度で炭化した後、得られた炭素繊維を、アルカリ金属化合物の存在下、1000℃以下の温度で賦活することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項7】請求項1～4のいずれかに記載の活性炭を含み、かつ密度が $0.7\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項8】請求項7記載の電極を備えることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、高容量の電気二重層キャパシタを提供することが可能な活性炭およびこの活性炭の製造方法に関する。本発明は、更にこの活性炭の用途、特にこの活性炭を用いた電極およびこの電極を備えた電気二重層キャパシタに関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】近年、携帯電話やノートパソコンなどの新しい電子機器が次々に出現し、これら商品的小型軽量化、携帯化などの開発競争から、そこに内蔵されるICメモリやマイコンなども小型高性能化が進んでいる。ところが、このようなICメモリなどの素子やマイコンは、電力瞬断時に対して電子機器のメモリ消却や機能停止など誤動作する恐れがある。実際、コンピューター機器は、適切な対策を講じなければ10～20%の

わずかな電圧低下であっても、0.003～0.02秒続くだけで機能停止やメモリー喪失などが起こり、電子機器の機能が麻痺してしまう。

【0003】この対策として、Ni-Cd電池やアルミ電解コンデンサがバックアップ電源に用いられてきた。しかし、これらの電源は使用温度範囲、充放電のサイクル回数、容量、急速充放電性およびコストなどの点で十分なものでなかった。そこで、このようなバックアップ電源として近年注目されているのが電気二重層キャパシタである。

【0004】電気二重層の研究の歴史は古く1879年のHelmholtzに遡ることができる。一般に、異なる二層が接触すると、界面に正、負の電荷が短距離を隔てて配列する。この界面にできた電荷分布を電気二重層と呼ぶ。電気二重層キャパシタはこの電気二重層に電圧を加えて電荷を蓄積するものである。しかし、実用化には長時間を要し、ようやく1980年代の初めになって、この原理を用いたファラッド単位の大容量コンデンサの出現をみた。

【0005】電気二重層キャパシタは、充放電に化学反応を伴わないために内部抵抗が格段に低く、大電流放電および急速充放電が可能である他、充放電サイクル劣化がなく充放電回数の制限がないという利点を有している。したがって、例えば二次電池のバックアップ電源として各種機器に組み込まれる他、太陽電池等と組み合わせた各種指示機器などへの使用も提案されている。

【0006】さらに、このような小電力分野に加えて、エンジン自動車や燃料電池自動車の補助電源用途を始め、夜間電力の貯蔵など各種の大容量分野への応用が考えられる。事実、減速時の回生運動エネルギーをキャパシタに充電し、加速時に逆に放電してエンジンの出力の補助をさせるという目的でキャパシタを搭載したHEV自動車が開発されつつある。

【0007】しかしながら、このような電気二重層キャパシタでは、二次電池と比較して充放電容量、特に単位体積当たりの充放電容量が小さく、その向上を目的として種々の検討・開発がなされてきた。例えば、電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネート等の有機系極性溶媒に過塩素酸リチウム或いは4級アンモニウム塩等の電解質を溶解させた有機系電解液を使用するものと、硫酸水溶液あるいは水酸化カリウム水溶液のような水溶液系電解液を使用するものの大きく分けて2種類が存在する。

【0008】水溶液系電解液は電気抵抗が低く、キャパシタに使用した場合に、有機溶媒系電解液と比較して、キャパシタ容量を約1.3倍から2倍に上げることができる。さらに内部抵抗を1/5から1/10に下げることができる。この理由は、水溶液系電解液の電気抵抗が低いことに起因しているが、水溶液系の電解液を使用する場合には、電圧を1V余りまでにしか上げることができ

ないために、単位体積当たりの蓄電エネルギー量（蓄電エネルギー量＝ $1/2 CV^2$ 、但し、C：キャパシタ容量、V：電圧）が小さいという短所を有している。

【0009】一方、有機系溶媒の電解液を使用した場合には、電気二重層キャパシタの電圧を3V程度まで上げることができる。したがって、キャパシタの単位体積当たりの蓄電エネルギー量の向上のという観点からは、キャパシタ容量の小ささを考慮しても有機溶媒系電解液を使用した方が有利である。また、電気二重層キャパシタの電極材料は、比表面積の大きな活性炭や活性炭素繊維が最適と考えられ、各方面でその最適化の研究が盛んである。

【0010】一般的には、活性炭を電気二重層キャパシタの電極に使用した場合、キャパシタの単位重量当たりの容量は、公知文献等にも開示されているように、活性炭の微細構造や細孔の分布状態が大きく係わっていると考えられる。特に、キャパシタ容量は、活性炭の比表面積の増加に伴い増加する傾向が見られ、このことから電気二重層キャパシタの電極用活性炭の開発は、大きな比表面積を有する活性炭を効率良く作製することに主眼がおかれてきた。

【0011】例えば、従来、電気二重層キャパシタの電極には、ヤシ殻炭、石炭やフェノール樹脂系炭素材等の難黒鉛系炭素材（いわゆるハードカーボン）を、水蒸気や二酸化炭素等を用いたガス賦活して得られる高比表面積の活性炭が用いられていた。この場合、電気二重層は、炭素材と水蒸気や二酸化炭素との反応による脱炭素現象によって形成された細孔によって増大した表面を利用して形成される。

【0012】しかし、上述した従来の賦活方法では、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ を超える比表面積の活性炭を製造するとむしろ比表面積当たりの容量が低下する傾向が認められた。また、比表面積の大きな活性炭を得るためには、過度の賦活処理を必要とし、賦活収率が低くなり、嵩密度が低くなる傾向が見られる。したがって、単位重量当たりのキャパシタ容量が増加しても、最も重要と考えられる単位体積当たりのキャパシタ容量の増加には必ずしもつながらないという問題もあった。比表面積の小さな材料によって電極を製作した場合でも、嵩密度を高くできれば、単位体積当たりのキャパシタ容量を、高比表面積の活物質を用いた電極と比較して、大きくすることが可能となる。したがって、単位体積当たりのキャパシタ容量が大きな電極を提供し得る活性炭を製造するためには、電気二重層を形成可能な表面を大きくし、かつ炭素損失を低減して賦活収率を向上させることが必須である。

【0013】近年、活性炭の製造において、アルカリ金属化合物を用いた賦活（本発明では、以下アルカリ賦活と言う）により、得られる活性炭の表面積を増大させる研究がなされ、ある程度の成果が見られている。例えば、米国特許第4082694号には、コークスに水酸

化カリウムを加え加熱することにより大表面積の活性炭が得られることが開示されている。また、レーヨン系の炭素繊維を用いたアルカリ賦活の例は特開平1-139865号公報に開示されているが、大表面積の活性炭素繊維を得ることが目的であり、具体的な用途は言及されていない。また、特開平8-34605号公報には石炭、コークス、ヤシ殻等の炭素原料をアルカリ賦活し高比表面積で高酸素濃度を有する活性炭を得て浄水用吸着材に応用する例が開示されている。

10 【0014】また、より大きな比表面積の活性炭を製造できる炭素材料として、石油系または石炭系ピッチなどの易黒鉛系炭素材が注目されてきており、このような易黒鉛系炭素材を用いたアルカリ賦活による二次電池電極用またはキャパシタ電極用活性炭の製造方法が種々提案されている。例えば、特開平5-247731号公報には光学異方性成分を50%以上包含するピッチを原料とし、アルカリ賦活することにより $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積の電子・電池材料に適する活性炭素繊維を得る方法が開示されている。また、特開平11-135380号公報には、特定の温度で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維を原料としてアルカリ賦活によって得られる活性炭素繊維が内部抵抗の小さな大電流充・放電に適した電気二重層キャパシタ用の活物質に適することが開示されている。さらに、本発明者らも、特開平10-121336号公報、特開平11-222732号公報にキャパシタ用途に適したアルカリ賦活メソフェーズピッチ系活性炭素繊維を開示している。

20 【0015】しかしながら、十分な体積当たりのキャパシタ容量を実現できる活性炭材料は、今だ開発されていないのが実状である。

【0016】

【発明の目的】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、高容量の電気二重層キャパシタを提供することが可能な活性炭およびこの活性炭の製造方法に関する。本発明は、更にこの活性炭の用途、特にこの活性炭を用いた電極およびこの電極を備えた電気二重層キャパシタに関するものである。

【0017】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、黒鉛化処理することにより特定の構造を発現する組織構造を有する活性炭によって、嵩密度が高く、かつ高いキャパシタ容量を実現できる電気二重層キャパシタ用電極を提供し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

50 【0018】即ち、本発明に係る活性炭は、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとともに、 $2800^\circ\text{C}$ 以上の温度で再熱処理を行ったとき、X線回折法で測定した黒鉛結晶の格子面間隔（d002）が $0.34\text{ nm}$ 以下であり、c軸方向の結晶子厚さ（Lc）が $10\text{ nm}$ 以上であり、かつa軸方向の結晶子の大きさ（La）が $10\text{ nm}$

m以上であることを特徴としている。

【0019】本発明に係る活性炭は、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ前記再熱処理を行ったとき、黒鉛層の配向度Pが88%以上であることが好ましい。このような物性の本発明に係る活性炭は、易黒鉛化炭素材、なかでもメソフェーズピッチ系炭素材、例えば特にメソフェーズピッチ系炭素繊維を賦活して製造することができる。

【0020】即ち、本発明に係る第一の活性炭の製造方法は、易黒鉛化炭素前駆体、例えばメソフェーズピッチを膨張率が200%以上になるように1000℃以下の温度で炭化した後に粉碎し、得られた炭化物粉末を、アルカリ金属化合物の存在下、1000℃以下の温度で賦活することを特徴としている。

【0021】本発明に係る第二の活性炭の製造方法は、数平均分子量が700以上1200以下のメソフェーズピッチを、粘度300ポイズ以下で紡糸し、得られたピッチ繊維を不融化し、次いで1000℃以下の温度で炭化した後、得られた炭素繊維を、アルカリ金属化合物の存在下、1000℃以下の温度で賦活することを特徴としている。

【0022】本発明に係る電気二重層キャパシタ用電極は、上記活性炭を含み、かつ密度が $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴としている。本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記電極を備えることを特徴としている。以下、本発明を具体的に説明する。

#### 【0023】

【発明の具体的説明】先ず、本発明に係る活性炭は、特定の比表面積および組織構造を有しており、以下これらを詳述する。

#### I. 組織構造

本発明に係る活性炭の組織構造は、活性炭の状態では従来のものと顕著な差は見られないが、2800℃以上の再熱処理で黒鉛化することによりその特徴が明確となる。すなわち、本発明による活性炭は2800℃以上の

$$\text{配向度 } P = \{ (180 - H) / 180 \} \times 100 (\%) \dots (1)$$

＜透過型電子顕微鏡法＞透過型電子顕微鏡（TEM）法は、長尺な繊維形状以外の形状を有する黒鉛化活性炭を測定するのに好適な方法である。先ず、試料として、黒鉛化活性炭を樹脂等に包埋し、断面（繊維の場合は繊維軸方向に沿った断面）が現れるようにマイクロトームで100nm程度の厚さに薄く研削した切片を調製する。この試料を用い、400kV程度の高加速電圧により20～50万倍の倍率で明視野透過像を得る。配向度Pは、この像をCPUによる画像解析で配向分布を解析し、配向依存性から求められる半値幅を平均配向角Hとして、配向度Pを前記式(1)から求めることができる。

【0027】X線回折法による配向度測定では、試料全体の平均値として算出されるが、TEM法ではサブミクロン四方の微少領域を測定することになるため、試料の

再熱処理により特異的な黒鉛結晶構造を発現する。

【0024】なお、この再熱処理は、2800℃以上でかつ黒鉛層の適切な成長が確保できれば特にその条件、例えば加熱雰囲気、昇温速度や保持時間等は特に限定されないが、通常アルゴン、窒素等の不活性ガス中、約1～30℃/分の昇温速度で、一定温度に到達させ、更に10分から1時間維持して行うことができる。本発明の活性炭は、このような再熱処理によって、X線回折法で測定した結晶子パラメーターで示すと、格子面間隔（d002）が0.34nm以下、好ましくは0.336～0.340nmであり、c軸方向の結晶子の厚さが（Lc）が10nm以上、好ましくは20nm以上であり、a軸方向の結晶子の大きさ（La）が10nm以上、好ましくは20nm以上である特異な黒鉛結晶構造を発現する。この際、X線回折法による結晶子パラメーターは、学振法に基づき測定する方法が適当である。

【0025】また、本発明の活性炭は、上記再熱処理後における黒鉛層の配向度Pが88%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上であることが望ましい。ここで、この配向度Pの測定方法を示す。

#### 配向度の測定方法

配向度PはX線回折法または透過型電子顕微鏡法により測定することができる。

＜X線回折法＞X線回折法は、長尺な繊維形状を有する黒鉛化活性炭に最適な配向度Pの測定方法である。繊維状黒鉛化活性炭を一方向に引き揃えた試料を繊維試料台に固定し、X線（Cu、K $\alpha$ ）を試料の長軸に対して直角方向から照射すると、水平面内で回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近に（002）の強い回折線が現れる。次に、入射X線に対し垂直な面内で炭素繊維を回転させながら、水平面内で回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近の位置で回折強度の回転角度依存性を測定する。この強度の角度依存性から求められる半値幅を角度Hとして、配向度は、次式（1）から算出できる。

#### 【0026】

中心部と外周部の間で少なくとも5視野以上、好ましくは10視野以上の測定を行い、その平均値を採ることが望ましい。II. 比表面積本発明に係る活性炭は、BET比表面積が、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。ここでBET比表面積とは、窒素吸着によるBET法により測定し、測定精度を考慮して有効数字三桁（但し百未満は少数点以下を四捨五入）で表示したものを指す。

【0028】本発明に係る活性炭は、このような特異な組織構造を有するため、わずか $10\text{m}^2/\text{g}$ という低比表面積にも拘わらず、これを用いて調製した電極を備えたキャパシタの容量を後記する測定方法によって測定したところ、15F/gという高い値を示した。この値

は、BET比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 程度とした従来の活性炭では達成し得ないものであり、本発明による特異性を示す一例である。また、この高容量は、キャパシタの電解質イオン種の径と、賦活によって形成された細孔の径とを考慮して求められた電気二重層を形成し得る電極表面積から算出した容量をも凌駕するものである。

【0029】その原因は定かではないが、本発明による活性炭は従来のBET比表面積の増大に寄与する細孔以外に、BET比表面積測定方法では計測できないが、電気二重層の形成には貢献し得る特異的な表面および/または内部組織構造を有しているためと考えられる。ところで、Randin等 (Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58, 311-322 (1975)) によると、黒鉛層のベーサル面の電気二重層容量は、約 $3\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ と非常に小さい。これは、グラファイトの半導体的性質によって電極側に形成された空間電荷層容量に起因すると報告されている。一方、通常水銀電極等で観測される黒鉛層の電気二重層容量は $20\sim 30\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ と上記ベーサル面の容量に比べ10倍程度の大きな値であることが知られている。すなわち、ベーサル面よりも $\pi$ 電子の影響を受けないエッジ面を利用した方がキャパシタ容量の発現に有利であると想定される。

【0030】このことから、本発明による活性炭では、この活性炭内にX線回折法では検出できない未発達な黒鉛層（以下炭素層と記す）が存在し、賦活によって形成された細孔の内壁の多くがこの炭素層のエッジ面から構成され、この炭素層のエッジ面が電気二重層の形成に利用されているため、単位体積あたりのキャパシタ容量を著しく向上させることができたと考えるのが妥当である。

【0031】すなわち、アルカリ賦活法による活性炭の細孔形成は、表面からのアルカリ金属化合物の進入を起点として賦活反応が進行すると考えられる。炭素層が高度に配向した（黒鉛化後、配向度Pが大きく、 $L_a$ 、 $L_c$ が大きくかつ $d_{002}$ が小さい）炭素材料を用いると、この配向した炭素層の集合と炭素層の集合の間に進入したアルカリ金属が激しく炭素と反応して細孔を形成するため、細孔はあたかも炭素層面に対して垂直方向から形成されることになり、結果として細孔内壁の多くはエッジ面から形成されることになる。

【0032】一方、配向度Pが小さく結晶化が進んでいない、すなわち、炭素層が配向していない場合、いわば無秩序に配置している場合は表面から進入したアルカリ金属により形成される細孔の内壁は、ベーサル面から形成される率が多くなる。そのため、配向度Pが高く結晶化が進んでいる活性炭の場合に比べて小さなキャパシタ容量しか実現できない活性炭となるものと考えられる。

【0033】従って、この考え方に立てば、炭素層が配向している炭素材を出発材料としてアルカリ賦活を行え

ば、主として内壁が炭素層エッジ面からなる細孔を持つキャパシタ用電極材料が得られ、結果として高いキャパシタ容量を示すことになる。そして、このような炭素層の配向は、活性炭に上述した再熱処理を施すことにより、炭素層の配向方向に沿った黒鉛層を発達させ、これをX線回折法で解析することによって確認することができる。

【0034】本発明に係る第一および第二の活性炭製造方法は、以上説明した本発明に係る活性炭の製造に特に適した方法であり、炭化処理時に出発原料を発泡させるか、或いは熔融ピッチを紡糸することによって、最終製品である活性炭における炭素層を高度に配向させ、結晶化を進めることが可能となる。以下これら方法を具体的に説明する。

#### I. 第一の活性炭製造方法

本発明に係る第一の活性炭製造方法は、易黒鉛化炭素前駆体を熱処理時に発泡させ、発泡によって形成される気泡膜で炭素層を高度に配向させている。

【0035】即ち、本発明に係る第一の活性炭は、特定の温度で、易黒鉛化炭素前駆体、なかでもメソフェーズピッチを特定の膨張率で膨張させながら炭化する膨張炭化工程、得られた発泡体炭化物を粉碎する粉碎工程、得られた炭化物粒状体を、アルカリ化合物存在下で賦活する賦活工程からなる。以下、各工程を詳述する。

##### 1) 炭化工程

炭化工程は、易黒鉛化炭素前駆体、なかでもメソフェーズピッチを、特定の温度下、出発原料を特定膨張率で膨張させながら炭化して行われる。

【0036】炭化工程で出発原料として用いられる易黒鉛化炭素前駆体は、炭化条件下で膨張すれば石油系、石炭系および合成系のピッチの何れであってもよく、特に限定されないが、光学的異方性成分が50%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは実質的に100%含有するメソフェーズピッチであることが望ましい。この膨張は、主としてメソフェーズピッチが含む低分子量成分や炭化処理時の縮重合反応で発生する揮発成分が系内から系外に抜ける際に気泡を形成するために生じるものである。この膨張時の応力により、発泡体炭化物の炭素層を配向させる。より詳しくは、発泡により形成された気泡を包むピッチの膜に加わる応力によってこのピッチに含まれる芳香族成分が配向し、この状態で炭化して得られる炭素膜において炭素層が高度に配向する。

【0037】このような炭化時の膨張は、昇温速度や昇温パターンにも左右されるが、主たる要因は、メソフェーズピッチの組成すなわち構成成分の分子量分布や分子そのものの種類が均質化してくる。本発明に言う発泡が起こるためには、揮発成分が1%以上、好ましくは3%以上含有するピッチが好適である。揮発成分は、熱重量分析法により、 $5^\circ\text{C}/\text{分}\sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で、室温から $400^\circ\text{C}$ まで昇温した時の重量減で測定する。

【0038】なお、本明細書でいう膨張率とは、炭化処理容器に投入した出発原料の当初の占有容積で、炭化処理時に発泡・膨張した被焼成物の最大占有容積を除いた値である。本発明の第一の方法では、この膨張率は、通常200%以上、好ましくは400%以上1000%以下である。

【0039】膨張率が200%未満の場合は、最終的に得られた活性炭を再熱処理した際の配向度Pが低くなり、したがって、実現できるキャパシタ容量が低い活性炭となるため好ましくない。また、1000%以上になると配向度にそれ程差がなくなり、キャパシタ容量向上の観点から見て効果が上がらなくなる他、大きな反応容器を必要とし、工業生産面で不利であり好ましくない。

【0040】炭化工程では、このようなメソフェーズピッチを、通常窒素等の不活性ガス雰囲気下、1000℃以下、好ましくは500℃以上900℃以下、さらに好ましくは600℃以上800℃以下で炭化して発泡体炭化物を製造する。このような温度で炭化処理を行うことにより、アルカリ賦活を行う前に適度な炭素骨格が発達するため、アルカリ賦活でよりエッジ面の多い内壁からなる細孔を有する活性炭が得られる。炭化温度が1000℃を越えると、黒鉛構造が発達し、得られた炭素材の賦活速度が極端に遅くなり長時間を要するばかりか、炭化コストが増加する面からも好ましくない。

【0041】また、炭化温度が500℃未満では、次のアルカリ賦活工程での熱処理により炭素層面の配向が乱れ、配向度Pが小さくなる傾向がある。また、賦活が進行しやすく賦活収率の低下に伴い嵩密度も低下するため、体積当たりのキャパシタ容量も小さくなるという傾向も見られる。

## 2) 粉碎工程

本発明の第一の方法では、このような炭化処理によって得られた発泡体炭化物を粉碎した後に、アルカリ賦活して活性炭としている。

【0042】発泡体炭化物の粉碎方法は、特に限定されず、例えば後述する第二の活性炭製造方法での不融化ピッチ線維または炭素繊維の粉碎と同様にして行うことができる。粉碎後の炭化物粒状体または粉体（以下粒状体と総称する）の平均粒径は、アルカリ賦活での反応効率および得られた活性炭の嵩密度などを考慮して適宜選択できるが、レーザー回折法によって測定した平均粒径が、通常3～50μm、好ましくは5～30μmであることが望ましい。

## 3) アルカリ賦活

本発明に係る第一の活性炭製造方法において、このような炭化物粒状体のアルカリ賦活は、後述する第二の活性炭製造方法での不融化ピッチ繊維または炭素繊維のアルカリ賦活と同様にして行うことができる。

## 【0043】II. 第二の活性炭製造方法

次に、本発明に係る第二の活性炭製造方法では、易黒鉛

系炭素材の出発原料であるメソフェーズピッチを紡糸し繊維化することで、出発原料に応力を加え、炭化時に炭素層を高度に配向させることで、前述した配向度Pが高い活性炭繊維を製造することが可能である。

【0044】即ち、本発明に係る第二の方法では、特定の分子量を有するメソフェーズピッチを特定の粘度で紡糸する紡糸工程、得られたピッチ繊維を不融化する不融化工程、得られた不融化ピッチ繊維を炭化する炭化工程、およびアルカリ賦活工程によってメソフェーズピッチ系活性炭繊維を製造している。以下、各工程を詳述する。

## 1) 紡糸工程

紡糸工程で出発原料として用いられるメソフェーズピッチは、紡糸が可能ならば石油系、石炭系および合成系のピッチの何れであってもよく、特に限定されないが、光学的異方性成分が50%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは実質的に100%含有することが望ましい。

【0045】また、本発明の第二の方法で使用されるメソフェーズピッチは、数平均分子量が700以上、好ましくは800以上1200以下、さらに好ましくは900以上1100以下である。平均分子量が700未満の場合は、炭素層の繊維軸方向への配向がし難くなる。一方、1200を越えると最適な紡糸粘度とするために紡糸温度を400℃以上にする必要が生じ、メソフェーズピッチ自体が熱変質するため、品質の安定したピッチ繊維を製造するという観点から望ましくない。なお、原料ピッチの数平均分子量は、以下の方法で測定することが可能である。

【0046】＜数平均分子量の測定方法＞数平均分子量の測定方法としては、例えばA. P. BRADY氏らによる報告(J. Phys. & Coll. Chem.、Vol. 55、304 (1951))に記載されている蒸気圧浸透圧法(VPO法)を適用することができる。また、L. R. Sander (Anal. Chem.、Vol. 41、1223 (1969))により報告されているゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC法)も分子量測定に用いることができる。

【0047】しかし、メソフェーズピッチにおいては、ピリジンやキノリンのような溶媒にさえ溶けない高分子成分が含まれており、そのままでは上記方法においても分子量の測定は困難である。このような場合ピリジンあるいはキノリン不溶成分を還元することにより可溶化させる方法が好適である。このような還元による可溶化法としては、例えばJ. D. Brooksらの水添方法(Fuel、Vol. 41、67 (1962))を挙げることができる。この方法は、エチレンジアミンを用い金属リチウムの存在下で不飽和結合だけを水素化し、不溶成分を溶媒に可溶化する方法である。上記いずれの分子量測定方法を用いる場合においても水添による可溶化

は必要な前処理となる。

【0048】本発明に係る第二の方法では、このようなメソフェーズピッチを紡糸することにより、ピッチに含まれる芳香族成分をピッチ繊維の長軸方向に配向させて、炭素層が高度に配向した活性炭素繊維を得ることができる。このような紡糸の方法としては、適度な応力をメソフェーズピッチに加えられれば特に限定されず、例えば熔融紡糸、遠心紡糸、渦流紡糸、メルトブロー紡糸等の何れを採用してもよい。

【0049】本発明に係る第二の方法では、紡糸粘度は300ポイズ以下、好ましくは3ポイズ以上250ポイズ以下である。紡糸粘度が300ポイズより高い場合は、芳香族成分が繊維軸方向に配向し難くなり、高容量を示す電極材料とはならない。また、3ポイズ未満の粘度では繊維径の変動が大きくなるとともに、ノズルの汚れも激しく安定的な紡糸が困難となる。なお、メソフェーズピッチの熔融粘度は以下の方法で測定できる。

＜粘度の測定方法＞メソフェーズピッチの粘度測定方法としては、JIS-K6836（接着剤の粘度測定方法）に規定されている回転粘度計法が応用できる。電動機によりローターを試料中で一定回転数で回転させ、その粘性抵抗トルクをスプリングバランスによって測定するものである。ここでは、HAAKE製回転粘度計を用い、昇温しつつ各温度での粘度を求める方法を用いた。本特許にいう紡糸粘度とは、上記方法によってあらかじめ求めておいた粘度-温度チャートから紡糸温度（ノズル近傍温度）における粘度を読みとった値をいう。

【0050】また、紡糸工程で得られたメソフェーズピッチ繊維の形態は、特に限定されず、紡糸方法に応じて、マットおよびフェルトなどの繊維集合体であっても、長尺繊維の束などであってもよい。

### 3) 不融化工程

ピッチは熱可塑性有機化合物であるため、紡糸直後の前駆体ピッチ繊維をそのまま加熱すると、再熔融してせっかく紡糸工程において形成された、繊維軸方向への芳香族成分の配向が乱れるばかりではなく、繊維形態を無くすこともある。繊維形態を保持したまま熱（炭化）処理するためには、紡糸の後、不融化処理が必要となる。この不融化は常法により液相又は気相で連続的に不融化処理することが可能であるが、通常には、空気、酸素、 $\text{N}_2$ 等の酸化性雰囲気で行う。例えば、空気中での不融化においては、平均昇温速度1～15℃/分、好ましくは3～10℃/分で、処理温度範囲が100～350℃、好ましくは150～320℃程度で行なわれる。

### 4) 炭化工程

本発明の第二の方法では、このようにして得られた不融化ピッチ繊維をそのまま次の粉碎工程または賦活工程に用いてもよいが、これら工程に先立って炭化工程に付してもよい。

【0051】この炭化工程では、不融化ピッチ繊維は、

1000℃以下、好ましくは500℃以上900℃以下、さらに好ましくは600℃以上800℃以下の温度で炭化して炭素繊維を製造する。このような炭化処理を施すことにより、不融化ピッチ繊維に含まれる低揮発性成分を除去できるため、賦活工程での賦活収率が向上し、さらには賦活反応において揮発するタール状物を低減して反応系内の汚染を有利に防止することができる。

### 5) 粉碎工程

10 本発明の第二の方法では、不融化ピッチ繊維または炭素繊維は、賦活剤であるアルカリ金属化合物と均一混合して均一な賦活反応を行うため、賦活前に粉碎（ミルド化）することが有効である。またミルド化は最終的に高密度の電極シートを作製するためにも有効となる。

【0052】ミルド化は、ビクトリーミル、ジェットミル、高速回転ミル、ヘンシェルミキサー、ボールミル、播潰機等を用いて行うことができる。なかでも、ブレードを取付けたローターを高速で回転することにより、繊維を寸断する装置を用いる方法が適切である。この場合、繊維長は、ローターの回転数、ブレードの角度等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0053】ミルド化された不融化ピッチ繊維または炭素繊維は、レーザー回折方式による平均粒径が、3μm以上50μm以下、好ましくは5μm以上30μm以下であることが望ましい。平均粒径が50μmを越えると電極材の嵩密度が大きくなる。また、3μm未満といたずらに粒径が小さいと、賦活反応の制御が難しく、かつ賦活後の洗浄処理等が困難となる傾向がある。

30 【0054】なお、この粉碎は、賦活反応を考慮してアルカリ賦活工程前に実施した後、高嵩密度の電極を製造すべく粒度を最適化するために賦活処理後に再実施してもよく、さらにはアルカリ賦活工程後だけに実施してもよい。

### 6) アルカリ賦活工程

アルカリ賦活工程では、所望によりミルド化した不融化ピッチ繊維または炭素繊維を、アルカリ金属化合物存在下で加熱処理する。

【0055】このようなアルカリ金属化合物としては、40 水酸化カリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム等が好適であるが、なかでも水酸化カリウムが最も好ましい。このようなアルカリ金属化合物は、不融化ピッチ繊維または炭素繊維に対して重量比で0.5倍～5倍、好ましくは1倍以上3倍以下の量で用いられる。

【0056】アルカリ金属化合物の比率が0.5倍未満では細孔形成の効率が悪く、一方、5倍を越えて添加すると、後続する水洗処理工程のコスト増となり、また装置の保守性及び安全性の面からも好ましくない。アルカリ賦活工程では、ピッチ繊維または炭素繊維をこのよう

なアルカリ金属化合物と均一に混合し、窒素等不活性ガス中で、1000℃以下、好ましくは500℃以上900℃以下、さらに好ましくは600℃以上800℃以下の温度で賦活することが好適である。

【0057】賦活温度が1000℃を越えると金属カリウム等の析出や装置の腐食の観点から好ましくない。また、賦活温度としては、500℃未満では反応の進行が遅く長時間を要し、作業効率が低下する傾向がある。なお、アルカリ金属化合物を用いて高温で熱処理するということは、アルカリ金属が析出する危険性を含んでいる。このアルカリ金属は、水分と爆発的に激しく反応するため、反応終了後にはアルカリ金属を安全な塩に置き換えた後、水洗処理の工程に移すことが好ましい。その為には、反応終了後、速やかに二酸化炭素を系内に導入しアルカリ金属を安定な炭酸化物に置き換えることが有効である。

【0058】以上説明した第一および第二の活性炭の製造方法によれば、特定の比表面積および組織構造を有する本発明に係る活性炭を効率よく安価に製造することができる。本発明に係る電極は、以上説明した本発明に係る活性炭を含むことを特徴としている。

【0059】本発明に係る電極は、従来公知の電極製造手法をそのまま適用して製造することができる。例えば、本発明に係る電極は、粒状の本発明に係る活性炭に、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のバインダーと必要に応じて導電材とを加え、これらを常温または加熱して混練し、常温でまたは加熱下圧延して製造される電極シートであってもよい。

【0060】また、粒状の本発明に係る活性炭にポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ブタジエンゴム(SBR)またはセルロース(CMC)等を加え、有機溶媒または水に溶解して溶液とし、この溶液を集電材上に塗布し、乾燥後圧延ロール等でプレス加工し高密度なシート状或いは板状の電極を得ることも可能である。このような電極シートの厚さとしては、10~300μm、好ましくは80~200μmである。また、バインダーの添加量としては1~20重量%、好ましくは3~12重量%である。

【0061】集電材としては、ニッケル、アルミニウム、SUS、銅等を用いることができるが、使用する電圧、セル形状等から任意に選択できる。また、これら集電材は、通常厚さ10μm~50μmの金属箔であるが、接着性や集電性を向上させるため、エッチングにより凹凸をつけた箔や、穴のあいたパンチング箔、エキスパンド箔等も利用される場合がある。

【0062】また、活性炭とバインダーとを含む溶液には、必要に応じて黒鉛粉、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電材料を加えてもよい。このような導電材料は、活物質である活性炭に対し3~20重量%、好ましくは5~10重量%の量で添加することが好

ましい。本発明に係る電極は、マット、フェルト状活性炭素繊維に集電性を向上させるためにアルミニウム等の導電材を蒸着して製造することも可能である。また、本発明に係る電極は、これら金属蒸着活性炭素繊維を、ペーパー化して製造することもできる。

【0063】本発明に係る電気二重層キャパシタは、このようにして作製された電極を備えることを特徴としている。ここで、添付1A~1Cを参照して、本発明に係る電気二重層キャパシタの基本構造を説明する。添付図1A~1Cは、本発明を適用できる電気二重層キャパシタの最も基本的な構造を有する一態様を示す図である。

【0064】添付1A~1Cに示されるように、この電気二重層キャパシタ1は、2枚の加圧板3、4と、この加圧板3、4間に設けられる一対の電極シート5、6とを備えている。電極シート5、6は、加圧板側において、それぞれアルミメッシュ7、8が接合されており、このアルミメッシュ7、8にはニッケルワイヤ9、10の一端が溶接されている。また、電極シート5、6の間には、セパレータ(濾紙)11が配設されている。

【0065】加圧板3、4は、各々、両側縁部から外側に突出する4個の固定用突部12、12...を有している。そして、上記電極シートおよびセパレータは、この突部12、12...にテトロン製バンド13を巻き回して、加圧板間に固定され、電解液内に浸漬される。なお、加圧板3、4は、テトロン製バンド13に代えて、突部12、12...に設けた結合穴(不図示)に挿通または螺入されたビス又はボルト・ナットなどの他の結合部材を用いて結合してもよい。また、ビス、ボルト・ナット等を用いる場合には、加圧板3、4に突部を設けず、その四隅に結合穴を開けてもよい。

【0066】本態様の電気二重層キャパシタ1でも、電極シート5、6と、電解液(または電解質)との界面で電気二重層を構成するのであり、これらが最も基本的構造要素となる。本発明に係る電気二重層キャパシタに用いられる電解液としては、水性溶媒系であってもよいが、高電圧を適用できるという観点から有機非水系が好ましい。このような有機非水系電解液に使用できる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独で用いても、二種以上の混合溶媒として用いてもよい。

【0067】さらに、これら有機溶媒中に溶解する電解質としては、金属の陽イオン、4級アンモニウムカチオン、カルボニウムカチオン等の陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。一例を具体的に示すと、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>PBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NB F<sub>4</sub>、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NB F<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PPF<sub>6</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCF

、 $\text{SO}_3$ 等を例示できる。有機非水系極性溶媒の場合の電解質の濃度は $0.5\text{ M/L} \sim 3\text{ M/L}$ にするのが良い。特に好ましくは $1\text{ M/L} \sim 2\text{ M/L}$ の範囲である。

【0068】以上、本発明に係る電気二重層キャパシタをその一態様を示して説明したが、本発明は、従来公知の如何なる電気二重層キャパシタにも適用でき、例えばコイン型、巻き型、積層型等の実用型セルの何れであってもよい。このような実用型セルは、例えば、電極シートを所望の大きさ、形状に切断し、セパレーターを両極の間に介在させた状態で積層または巻回し、容器に挿入後電解液を注入し、封口板、ガスケットを用いて封口をかしめて製造できる。

【0069】

【発明の効果】本発明に係る活性炭によれば、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるとともに、炭素層が高度に配向し、 $2800^\circ\text{C}$ 以上の温度で再熱処理を行ったとき、X線回折法で測定した黒鉛結晶の格子面間隔( $d_{002}$ )が $0.34\text{ nm}$ 以下であり、 $c$ 軸方向の結晶子厚さ( $L_c$ )が $10\text{ nm}$ 以上であり、かつ $a$ 軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ )が $10\text{ nm}$ 以上であり、また配向度 $P$ が $88\%$ 以上であるため、高嵩密度で単位体積当たりのキャパシタ容量を著しく向上させ得る電極を提供することが可能である。

【0070】本発明に係る活性炭の製造方法によれば、このような特異な活性炭を効率よく製造することができる。

【0071】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、嵩密度の測定およびキャパシタ容量の測定は、以下の方法で行った。

<嵩密度の測定>集電材上に圧延、接着された電極シートを一定の寸法にカットし、正確に寸法、重量を測定し、集電材料の厚さ重量を減じて求めた。

<キャパシタ容量の測定>得られた電極シートと、ガラスフィルター製セパレーターと、アルミニウム製集電材(厚さ $0.1\text{ mm}$ の板)とを用いて図1A~1Cに示す電気二重層キャパシタを作成した。電解液としては、プロピレンカーボネートに $1\text{ mol/L}$ の割合で( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ を溶解して得た溶液を使用し $0 \sim 2.5\text{ V}$ でキャパシタ容量を測定した。

【0072】測定操作は、定電流放電法によった。すなわち、定電流で両極間の電位差を $0\text{ V}$ から $2.5\text{ V}$ あるいは $3.5\text{ V}$ まで上昇させて充電した後、定電流で放電させる。その時の放電曲線がほぼ直線となることから、キャパシタ電圧の時間的変化率より直流静電容量を算出した。また、活性炭素繊維単位重量当たりの放電容量( $\text{F/g}$ )は、正・負両極の活性炭素繊維の合計重量から求め、単位体積当たりの容量( $\text{F/cm}^3$ )は、単位重量当たりの容量に電極シート密度を乗して求めた。

【0073】

【実施例1】(炭化工程) 直径 $5\text{ mm}$ 程度に粉碎した数平均分子量 $820$ の石油系メソフェーズピッチ $2\text{ Kg}$ (容積約 $2$ リットル)を底面の直径 $20\text{ cm}$ 、高さ $30\text{ cm}$ (内容積 $9.4$ リットル)の円筒形容器に入れ、窒素気流下攪拌しつつ $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した。系内温度が $380^\circ\text{C}$ になった時攪拌が困難となったため攪拌を停止し、さらに継続して $720^\circ\text{C}$ まで昇温した。

【0074】常温に冷却後反応容器内を確認すると容器壁面の下から $15\text{ cm}$ の所まで液面が上昇した痕跡が確認できた。すなわち、ピッチは約 $4.7$ リットルまで体積膨張したと考えられ、膨張率は $240\%$ と計算された。

(粉碎工程) 得られた発泡体炭化物をレーザー一回折法による平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ なるようボールミルで粉碎した。

(賦活工程) このメソフェーズ系炭化物に重量比で $2$ 倍量の水酸化カリウムを加え、均一に混合した後、 $800^\circ\text{C}$ で $2$ 時間、窒素雰囲気下賦活処理を行い、系内を $300^\circ\text{C}$ に冷却した後、二酸化炭素を導入し金属カリウムの不活性化処理を行った。この処理物を常温に冷却後中性になるまで水洗し、BET比表面積 $560\text{ m}^2/\text{g}$ のメソフェーズピッチ系活性炭を得た。

【0075】このメソフェーズピッチ系活性炭をアルゴンガス雰囲気中 $2850^\circ\text{C}$ で黒鉛化処理を行った後、X線回折測定を行い、 $d_{002}=0.3362\text{ nm}$ 、 $L_c=52\text{ nm}$ 、 $L_a=62\text{ nm}$ を得た。また、透過型電子顕微鏡法で求めた配向度 $P$ は $93\%$ であった。

(電極シートの作成) この活性炭に導電助剤としてカーボンブラックを $15$ 重量%、バインダーとしてPTFEを $5$ 重量%加え、常温で混練した後、厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ に圧延した。このシートを $180\text{ mm}\phi$ に $2$ 枚打ち抜いた。この時のシート密度は $0.93\text{ g/cm}^3$ と高密度な電極シートであった。

【0076】得られた電極シートを用いて図1A~1Cで示される電気二重層キャパシタを作成し、キャパシタ容量を測定したところ、放電容量は $36\text{ F/g}$ であり、体積当たりで示すと $33\text{ F/cm}^3$ であった

【0077】

【実施例2】(紡糸工程) 石油の分解残さ油を窒素雰囲気下熱処理して得た、数平均分子量が $920$ のメソフェーズピッチを原料とし、幅 $2\text{ mm}$ のスリットの中に直径 $0.25\text{ mm}\phi$ の紡糸孔を一行に $1000$ 個有する口金を用い、スリットから加熱空気を噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均直径 $13\text{ }\mu\text{m}$ のピッチ繊維を製造した。この時の紡糸温度は $360^\circ\text{C}$ で、紡糸粘度は $50$ ポイズであった。紡出された繊維を、捕集部分が $20$ メッシュのステンレス製金網で出来たベルトの背面から吸引しつつ、ベルト上に捕集した。

50 (不融化工程) この捕集したマットを空气中、室温から

300℃まで平均昇温速度5℃/分で昇温して不融化処理を行った。

(炭化工程および粉碎工程) 得られた不融化ピッチ繊維を、窒素雰囲気下、700℃で炭化した後、クロスフローミルで粉碎して、平均粒径28μmのメソフェーズピッチ系ミルド化炭素繊維を得た。

(賦活工程) 得られたミルド化炭素繊維を用い実施例1と同様にして賦活し、BET比表面積700m<sup>2</sup>/gのメソフェーズピッチ系ミルド化活性炭素繊維を得た。

【0078】得られた活性炭を、アルゴンガス雰囲気中、2800℃で黒鉛化処理した後、X線回折測定を行ったところ、d002=0.3368nm、Lc=40nm、La=55nmであった。また、透過型電子顕微鏡法で求めた配向度Pは92%であった。得られた活性炭を用い、実施例1と同様にして電極シートを作成したところ、密度は0.92g/cm<sup>3</sup>であった。

【0079】得られた電極シートを用い、実施例1と同様にしてキャパシタ容量を測定したところ、放電容量は37F/g、体積当たりで示すと34F/cm<sup>3</sup>と優れたものであった。

【0080】

【実施例3】(紡糸工程) 数平均分子量730のメソフェーズピッチを用い、孔径0.3mmφの紡糸孔を500ホール有するノズルから熔融ピッチを紡出させ、シリコン系のサイジング剤を塗布し、回転ローラーにより紡糸速度300m/分で延伸しつつケンスのなかに収納した。この時の紡糸温度は335℃で、紡糸粘度は230ポイズであった。

(不融化および炭化工程) 得られた連続ピッチ繊維をケンスに入れたまま室温から310℃まで平均昇温速度3.5℃/分で空気中で不融化した後、引き続き窒素雰囲気下550℃で炭化処理した。得られた炭化繊維をケンスから引き上げつつ750℃の炭化炉を連続的に通過させメソフェーズピッチ系長繊維状炭素繊維を作製した。この時、炭素繊維束はニッケル製のパンチングメタルで作製した円筒ボビンに巻き取られた。

(賦活工程) このボビンをニッケル製の容器に入れ、炭素繊維重量の5倍量の水酸化ナトリウムを加え、750℃で3時間実施例1同様にして賦活処理を行い、BET比表面積230m<sup>2</sup>/gのメソフェーズピッチ系長繊維状活性炭素繊維を得た。

【0081】得られた長尺活性炭素繊維をアルゴン雰囲気下2900℃で熱処理を行ったところ、d002=0.3372nm、Lc=32nm、La=40nmであった。また、X線法による配向度は89%であった。

(粉碎工程) この活性炭素繊維を約3mmにカット後、さらにボールミルで平均粒径が35μmになるまで粉碎した。

【0082】得られたミルド化活性炭素繊維を用い、実施例1と同様にして、電極シートおよび電気二重層キャ

パシタを作製しキャパシタ容量を求めた。得られた電極シート密度は0.86g/cm<sup>3</sup>、容量は33F/g(28F/cm<sup>3</sup>)であった。

【0083】

【実施例4】数平均分子量1050のメソフェーズピッチを用い、実施例2と同様にして紡糸粘度30ポイズで紡糸を行い、不融化、炭化(650℃)、粉碎を行い、ミルド化炭素繊維を得た。この炭素繊維ミルドに、2倍量の水酸化カリウムを加え、850℃で2時間賦活処理を行った。

【0084】得られたミルド化活性炭素繊維のBET比表面積は1200m<sup>2</sup>/gであった。また、このミルド化活性炭素繊維をアルゴン雰囲気下2900℃で熱処理を行ったところ、d002=0.3368nm、Lc=52nm、La=62nmであった。また、透過型電子顕微鏡法による配向度は93%であった。このミルド化活性炭素繊維に、導電材としてを10重量%のファーンズブラック(電気化学社製、商品名:デンカブラック)、バインダーとして8重量%のPVDFを各々加え、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いペーストを作製した。このペーストをアルミ箔上に150μmの厚みになるよう均一塗布し、120℃で減圧乾燥した後、ロールプレスでプレスし0.73g/cm<sup>3</sup>の密度を有する電極シートを得た。

【0085】得られた電極シートを用い、実施例1と同様にして、電気二重層キャパシタを作成し、0~2.5Vでのキャパシタ容量を測定したところ、42F/g(31F/cm<sup>3</sup>)であった。

【0086】

【実施例5】紡糸粘度を12ポイズとし、賦活温度を720℃とした以外は、実施例2と同様にして、メソフェーズピッチ系活性炭素繊維を製造したところ、そのBET比表面積は20m<sup>2</sup>/gであった。得られた活性炭素繊維を、実施例1と同様にして黒鉛化処理したところ、配向度は94%であり、d002=0.3365nm、Lc=63nm、La=75nmであった。

【0087】この活性炭素繊維を用い、実施例1と同様にしてシート密度1.05の電極シートを作製し0~3.5Vでキャパシタ容量を測定したところ、32F/g(34F/cm<sup>3</sup>)と優れたものであった。

【0088】

【比較例1】数平均分子量675、非メソ成分を20%含む石炭系メソフェーズピッチを用い、実施例1と同様にして、紡糸粘度80ポイズで紡糸を行い、引き続き不融化し、600℃で炭化し、粉碎を行った後、750℃でアルカリ賦活し、BET比表面積1800m<sup>2</sup>/gの活性炭素繊維を得た。

【0089】得られた活性炭素を、実施例1と同様にして黒鉛化処理したところ、配向度は89%であり、d002=0.3417nm、Lc=8nm、La=9nm

であった。実施例1と同様にして、電極シートおよび電気二重層キャパシタを作製し、キャパシタ容量を測定した。

【0090】得られた電極シート密度 $0.63\text{ g/cm}^3$ で容量 $28\text{ F/g}$  ( $18\text{ F/cm}^3$ )、と実施例1に比べ劣るものであった。

【0091】

【比較例2】実施例2と同様にして、紡糸粘度 $350$ ポイズで連続繊維状炭素繊維を作製した後、 $900^\circ\text{C}$ でアルカリ賦活し、比表面積 $850\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維を得た。得られた活性炭素繊維を、実施例1と同様にして黒鉛化処理したところ、配向度 $P$ は $87\%$ であり、 $d_{002}=0.341\text{ nm}$ 、 $L_c=15\text{ nm}$ 、 $L_a=22\text{ nm}$ であった。

【0092】得られた活性炭素繊維を、実施例2と同様にして、平均粒径 $25\text{ }\mu\text{m}$ となるよう粉碎し、電極シートを作製したところ密度は $0.82\text{ g/cm}^3$ であった。実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作成し、 $0\sim 2.5\text{ V}$ 間でのキャパシタ容量を測定したところ、 $28\text{ F/g}$  ( $23\text{ F/cm}^3$ )と実施例1に比べて劣る容量であった。

【0093】

【比較例3】炭化工程時に、原料ピッチを $350^\circ\text{C}$ の温度で攪拌しつつ $12$ 時間保持した後、 $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で $700^\circ\text{C}$ まで昇温する以外は実施例1と同様にしてメソフェーズピッチを熱処理した。この時の膨張率は $180\%$ であった。得られたメソフェーズピッチ系炭化物を、実施例1と同様にして、粉碎した後、アルカリ賦活した。

【0094】得られた活性炭の比表面積は $420\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この活性炭を、実施例1と同様にして、黒鉛化処理したところ、配向度は $83\%$ であり、 $d_{002}=0.3405\text{ nm}$ 、 $L_c=7\text{ nm}$ 、 $L_a=9\text{ nm}$

であった。得られた活性炭を用い、実施例1と同様にして、電極シートおよび電気二重層キャパシタを作製し、キャパシタ容量を測定した。また、この活性炭を $2850^\circ\text{C}$ で黒鉛化処理した後、配向度 $P$ 、結晶化度を測定した。得られた電極シート密度は $0.90\text{ g/cm}^3$ であったが、容量は $21\text{ F/g}$  ( $19\text{ F/cm}^3$ )と実施例1に比べ劣るものであった。

【0095】

【比較例4】市販のフェノール樹脂を原料とした水蒸気賦活活性炭（「BP12」、鐘紡株式会社製、BET比表面積 $=1250\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用い、実施例1と同様にして、電極シートおよび電気二重層キャパシタを作製し、 $0\sim 2.5\text{ V}$ におけるキャパシタ容量を測定した。

【0096】その結果、重量当たりのキャパシタ容量 $=25\text{ F/g}$ 、シート密度 $=0.75\text{ g/cm}^3$ 、体積当たりのキャパシタ容量 $=19\text{ F/cm}^3$ と実施例1に比べ劣るものであった。また、この活性炭を、 $2850^\circ\text{C}$ で黒鉛化処理したところ、X線回折測定値は、 $d_{002}=0.358\text{ nm}$ 、 $L_c=2\text{ nm}$ であったが、 $L_a$ は $110$ 面のピークが弱く測定不能であった。また、配向度 $P$ もバラツキが多く測定不能であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1Aは、本発明を適用し得る電気二重層キャパシタの一態様を示す斜視図である。

【図2】図1Bは、本発明を適用し得る電気二重層キャパシタの一態様を示す平面図である。

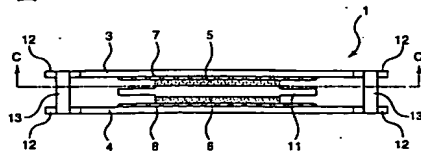
【図3】図1Cは、図1BのC-C線断面矢視図である。

【符号の説明】

- 1... 電気二重層キャパシタ
- 5, 6... 電極シート
- 7, 8... アルミメッシュ
- 11... セパレータ

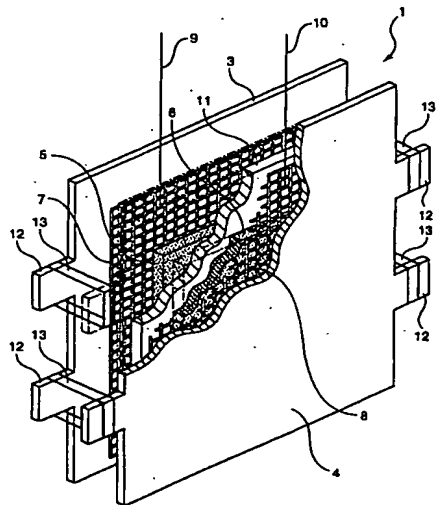
【図2】

図1B



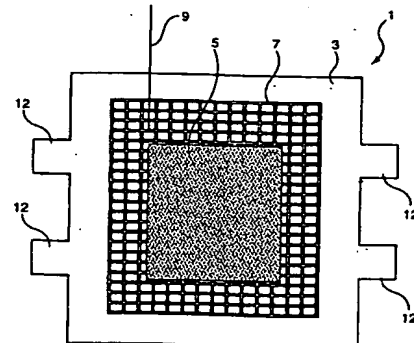
【図1】

図1A



【図3】

図1C



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA07 CB01 CB09 CC03 EA02  
EA06 EC02 EC06 HA07 HB03  
HB05 HC03 HC12